УДК 539.12.04

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБЪЕМНОГО РАСПАДА ПЕРЕСЫЩЕННОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА Al – 4 мас. % Cu ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ИОНАМИ Ar^+ С ЭНЕРГИЕЙ 20 кэВ

Н.В. Гущина, В.В. Овчинников, Б.Ю. Голобородский, Л.С. Чемеринская

Институт электрофизики УрО РАН. г. Екатеринбург
E-mail: guschina@iep.uran.ru

Исследованы изменения микротвердости и периода решетки твердого раствора сплава Al – 4 мас. % Cu под воздействием облучения ионами Ar^+ с энергией 20 кэВ, а также в процессе последующего старения. Установлено, что в ходе облучения, начиная с малых доз – $10^{15}...10^{16}$ ион/см^2, происходит глубокий распад пересыщенного твердого раствора, минуя зонную стадию распада, с выделением частиц вторых фаз при предельно низких температурах (<60 °С), при которых в ходе обычного нагрева протекает лишь зонная стадия старения. Глубина, на которой происходит выделение фаз, превышает проективные пробеги ионов на несколько порядков величины. На несколько порядков возрастает также скорость распада (по сравнению с обычным термостимулированным старением при той же температуре). Все это, в сочетании с сильным влиянием малых доз облучения, является доказательством определяющей роли радиационно-динамического вклада в инициирование объемных процессов в метастабильных средах.

В настоящее время сведения о воздействии пучков ионов с энергиями от нескольких десятков до нескольких сотен кэВ на материалы ограничиваются в основном информацией об изменении состава и структуры очень тонкого поверхностного слоя вещества, определяемого величиной пробега бомбардирующих частиц. Природа процессов, происходящих в этом слое, и его ближайшей окрестности подробно изучена и во многом понятна.

Между тем, многие экспериментальные факты [1–5], полученные при исследовании различных свойств и микроструктуры ионно-имплантируемых материалов, свидетельствуют о том, что воздействие пучков ускоренных ионов на материалы не ограничивается зоной их проникновения в вещество, а распространяется на существенно большие расстояния.

В серии работ [3–12], выполненных в лаборатории пучковых воздействий Института электрофизики УрО РАН, установлено, что в метастабильных средах ионная бомбардировка в определенных условиях может инициировать быстропротекающие процессы нетепловой природы, приводящие к переходу этих сред в равновесное или близкое к равновесному состояние (за исключением зоны глубиной в несколько проективных пробегов ионов R_p, подвергаемой непосредственному деструктивному воздействию).

В работе [5] для таких процессов предложен термин радиационно-динамические (РД) процессы (или эффекты). Дальнейшее изучение этих эффектов в различных средах представляет интерес как с чисто научной точки зрения, поскольку многие аспекты РД воздействия ускоренных частиц на вещество еще не изучены, так и с точки зрения практического использования этих эффектов для инициирования фазовых превращений в протяженных по глубине поверхностных слоях материалов. В результате РД воздействий могут быть сформированы необычные структурно-фазовые состояния (которые не удается получить с помощью других методов обработки), что позволяет придавать материалам уникальные электрические, магнитные и др. свойства [4, 5].

Представляет интерес исследование РД-эффектов в сплавах с различным типом структурных фазовых и внутрифазовых превращений. Это касается формирования ближнего и дальнего атомного порядка, образования новых фаз по диффузионному и бездиффузионному механизмам, в том числе, особенностей начальных стадий превращения, например, стимулированного облучением зародышеобразования и выделения дисперсных фаз.

Как было отмечено, радиационно-динамические эффекты проявляют себя при воздействии на среды с высокой запасенной энергией или метастабильные среды. Примером таких сред могут служить пересыщенные твердые растворы, полученные в результате закалки.

В настоящей работе исследовано влияние облучения ионами Ar^+ на процесс распада пересыщенного твердого раствора модельного дисперсионно-твердеющего сплава Al – 4 мас. % Cu.

Материалы и методика эксперимента

Сплав Al – 4 мас. % Cu был выплавлен из алюминия марки А99 (99,99 % Al) и меди марки М00 (99,99 % Cu) в индукционной печи в атмосфере аргона в виде слитков массой 100 г. Слитки были получены литьем в кокиль в несколько разливов во избежание ликвации. Предварительная гомогенизация слитков проводилась в вакууме при температуре 535 °С в течение 48 ч. Затем путем холодной прокатки в несколько проходов были получены фольги толщиной 100 мкм, из которых вырезаны образцы 1×1 см². С целью получения пересыщенного твердого раствора образцы были гомогенизированы при 520 °С в течение 1,5 ч и закалены в воде.

Облучение закаленных образцов непрерывными пучками ионов Ar^+ проводилось с использованием электронно-ионного источника ПЭП-18 [13] с холодным полым катодом на основе тлеющего отражательного разряда. При работе в ионном режиме источник позволяет получать пучки газовых ионов с энергией до 20 кэВ сечением 1...5 см² с плотностью ионного тока до 300 мкА/см². Режимы облучения приведены в табл. 1.

Таблица 1. *Параметры ионной имплантации при плотности ионного тока 200 мкА/см² и энергии ионов 20 кэВ*

Время облучения τ, мин	Доза облучения D, ион/см²
0,017 (1 с)	$1\cdot10^{15}$
0,3	$2\cdot10^{16}$
4,0	$3\cdot10^{17}$
13,3	$1\cdot10^{18}$
26,7	$2\cdot10^{18}$

Образцы прикреплялись теплопроводящей пастой к массивному медному коллектору с целью уменьшения его нагрева ионным пучком. Температура образцов в процессе облучения контролировалась с помощью тонкой хромель-алюмелевой термопары и не превышала 60 °С при самом длительном воздействии пучка – 30 мин.

Для сравнения были также проведены следующие обработки образцов сплава Al – 4 мас. % Cu: непрерывный нагрев в масляной ванне до 60 °С с той же скоростью (1,33 град/мин), что и в ходе облучения в течение 30 мин; изотермическое старение при 60 °С в течение 8 ч; отжиг при 420 °С в течение 30 мин.

Для исследования структурно-фазового состояния образцов после облучения были использованы: метод измерения микротвердости по Виккерсу, метод кинетической микротвердости и рентгеноструктурный анализ.

Измерения микротвердости по Виккерсу проводились на микроскопе Neophot-21 с нагрузкой 40 г. Нагрузка была выбрана в соответствии с необходимыми требованиями в отношении методики измерений [14, 15].

На приборе Shimadzu DUH-2002 методом непрерывного вдавливания индентора с нагрузкой 5 г были проведены измерения так называемой кинетической микротвердости. Этот вид микромеханических испытаний, основанный на непрерывной регистрации параметров процесса вдавливания индентора (нагрузки на индентор, глубины его погру-

жения в материал и времени нагружения), позволяет проводить корректные измерения при малых и сверхмалых нагрузках (0,1...5,0 г) с целью исследования свойств тонких поверхностных слоев, пленок и покрытий [15].

Рентгеноструктурный анализ образцов проводился на дифрактометре ДРОН-4-07. Определение периодов решетки твердого раствора проведено по всем имеющимся на дифрактограмме интерференционным линиям путем графической экстраполяции с использованием функции

$$f(\theta)=\frac{1}{2}\left(\frac{\cos^2\theta}{\theta}+\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}\right)$$

и метода наименьших квадратов [16].

Результаты эксперимента и их обсуждение

Как известно [17], процесс распада пересыщенного твердого раствора сплава Al – 4 мас. % Cu по мере повышения температуры или при увеличении времени выдержки при постоянной температуре происходит в несколько стадий с образованием: 1) зон Гинье-Престона (ЗГП) пластинчатой формы толщиной в 1–3 атомных слоя, параллельных плоскостям {100}, обогащенных атомами меди; 2) когерентных выделений метастабильной фазы θ''; 3) частично когерентных выделений θ'-фазы; 4) некогерентных частиц стабильной θ-фазы ($CuAl_2$). Такой последовательностью фазовых превращений при распаде объясняется первоначальное упрочнение и последующее разупрочнение данного сплава.

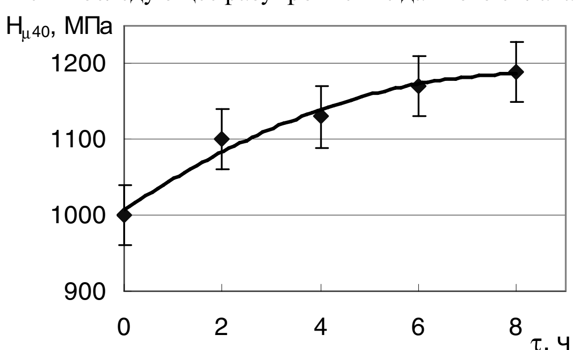


Рис. 1. Изменение микротвердости сплава Al – 4 мас. % Cu в ходе старения при 60 °С

Относительное изменение микротвердости ($\Delta H_\mu/H_\mu^0$) образцов после различных режимов нагрева приведено в табл. 2. Видно, что непрерывный нагрев в масле исходно закаленных образцов до 60 °С практически не приводит к изменению микротвердости. Значительный рост микротвердости наблюдается при естественном старении в течение 14 сут, а также при изотермическом старении (60 °С в течение 8 ч, рис. 1).

Установлено [17], что упрочнение в ходе естественного и искусственного старения (при температурах 100...190 °С) связано с наличием ЗГП пластинчатой формы толщиной в 1–3 атомных слоя, параллельных плоскостям {100}, обогащенных атомами меди; когерентных выделений метастабильной фазы θ'' и небольшого количества полукогерентных выделений θ'-фазы, служащих препятствием для движения дислокаций (на пике дисперсионного твердения, как правило относительное количество выделений θ'-фазы составляет 3...10 %). Сравнение значений микротвердости образцов, подвергнутых старению в течение 8 ч при 60 °С, с данными [18], а также со значениями микротвердости для естественно состаренных образцов, позволяет сделать вывод о том, что они соответствуют положению до пика твердости на кривой дисперсионного твердения. Последнее свидетельствует о протекании в образцах, состаренных при 60 °С в течение 8 ч, зонной стадии старения [18].

Отжиг при 420 °С приводит к существенному уменьшению микротвердости, что свидетельствует об образовании и коагуляции частиц стабильной θ-фазы ($CuAl_2$) [18].

Таблица 2. *Относительное изменение микротвердости образцов сплава Al – 4 мас. % Cu после различных режимов обработки*

T, °С	τ, ч	$\Delta H_\mu=\frac{H_\mu-H_\mu^0}{H_\mu^0}$, %
20	336	24
60*	–	2
60	8	19
420	0,5	-30

**непрерывный нагрев 0,5 ч со скоростью 1,33 град/мин без изотермической выдержки.*

Кривые изменения микротвердости образцов, облученных различными дозами ионов Ar^+, представлены на рис. 2. В области низких доз облучения наблюдается небольшой рост микротвердости по сравнению с исходным закаленным состоянием. При дальнейшем увеличении дозы облучения от 10^{16} до 10^{18} ион/см^2 микротвердость снижается до значений более низких по сравнению с микротвердостью закаленного состояния. Так, при облучении дозами 10^{15} и $2\cdot10^{16}$ ион/см^2 микротвердость составляет соответственно 1070 и 1000 МПа, а при максимальной дозе $2\cdot10^{18}$ ион/см^2 – 915 МПа.

Измерение микротвердости различными методикам и с разной нагрузкой позволяет судить о микротвердости на различной глубине. Глубина проникновения индентора при нагрузке 5 г составила примерно 2...3 мкм, а при нагрузке 40 г – 9...10 мкм. Из рис. 2 видно, что значения микротвердости, измеренные с нагрузкой 5 г, изменяются более интенсивно, чем значения микротвердости, полученные с нагрузкой 40 г. Так, значения микротвердости, полученные при измерении с нагрузкой 40 г, при больших дозах облучения незначительно отличаются от величины микротвердости закаленного образца, в то время как уровень микротвердости, полученной при нагрузке 5 г, значительно меньше. Несомненно, это связано с тем, что радиационно-динамическое воздействие на металлы выше вблизи облучаемой поверхности. Эти данные

позволяют также сделать заключение о том, что распад пересыщенного твердого раствора протекает на глубине, в сотни раз превышающей проективные пробеги ионов. Согласно расчетам с помощью программы SRIM-2000.40 средний проективный пробег ионов Ar^+ с энергией 20 кэВ при облучении сплава Al – 4 мас. % Cu составляет 23 нм.

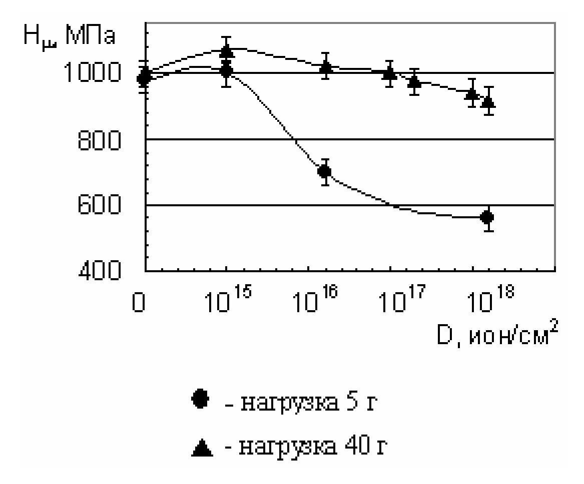


Рис. 2. Микротвердость сплава Al – 4 мас. % Cu после различных режимов облучения ионами Ar^+

Чтобы установить степень распада при облучении и определить, какой области дисперсионного упрочнения сплава соответствуют полученные значения микротвердости (до пика твердости или после него), были проведены дополнительные эксперименты. Образцы, облученные ионами Ar^+, выдерживали в масле при различных температурах в течение различного времени. Режимы обработки и результаты измерения микротвердости приведены в табл. 3.

Видно, что старение облученных образцов приводит к еще большему снижению микротвердости. Это позволяет предположить, что облучение даже низкими дозами приводит к глубокому распаду пересыщенного твердого раствора, соответствующему ниспадающей ветви кривой дисперсионного твердения. При старении в течение 0,5 ч образцов, облученных максимальной дозой, микротвердость уменьшилась до значения 850 МПа и с увеличением выдержки практически не изменилась.

По данным [18] стадия разупрочнения сплавов на основе Al-Cu наблюдается при отжиге в интервале температур 300...400 °С. Это же наблюдается по результатам измерения микротвердости для образцов сплава Al – 4 мас. % Cu, выдержанных нами при 420 °С в течение 0,5 ч (табл. 1).

Таким образом, данные измерения микротвердости позволяют заключить, что облучение ионами аргона дозами $10^{15}...10^{18}$ ион/см^2 инициирует глубокие стадии распада пересыщенного твердого раствора в сплаве Al – 4 мас. % Cu без стадии предвыделений.

Результаты измерения микротвердости позволяют предположить, что в приповерхностном слое имеет место выделение частиц стабильной θ-фазы.

Данные прецизионного определения периодов решетки твердого раствора закаленных и состаренных образцов представлены в табл. 4.

Таблица 3. *Микротвердость образцов непосредственно после облучения (числитель) и последующего старения при 120 °С различной длительности (знаменатель)*

Доза облучения, ион/см^2	τ, ч	$H_{\mu40}$, МПа
$1\cdot10^{15}$	0,5	1100/890
	1,5	1100/920
$1\cdot10^{17}$	0,5	1000/960
	1,5	1000/905
$2\cdot10^{18}$	0,5	915/850
	1,5	915/840

Таблица 4. *Период решетки твердого раствора сплава Al – 4 мас. % Cu после различных режимов обработки*

Обработка	*a*, нм
Закалка в воде от 520 °С	0,40398
Непрерывный нагрев до 60 °С (1,33 град/мин)	0,40398
Старение при 60 °С, 8 ч	0,40403
Отжиг при 420 °С, 0,5 ч	0,40420

Примечание: $\Delta a=\pm0,0001$ нм

При непрерывном нагреве до 60 °С период решетки твердого раствора не изменяется по сравнению с закаленным образцом, т.е. атомы меди не выходят из твердого раствора. Выдержка при 60 °С в течение 8 ч приводит к небольшому росту периода решетки, что свидетельствует о переходе от зонного старения к фазовому, когда возникают частицы θ''- и θ'-фазы [17]. Для образцов, отожженных при 420 °С в течение 0,5 ч, наблюдается увеличение периода решетки до значения 0,4042 (период чистого алюминия 0,4044 нм [16]), что соответствует практически полному выходу меди из твердого раствора. Согласно данным [17] в сплаве Al – 4 мас. % Cu небольшой рост периода решетки наблюдается в температурном интервале от 150...200 °С после выдержки в течение 1 ч. Резкий рост периода решетки имеет место при выдержке в интервале 200...250 °С 1 ч. Увеличение температуры отжига до 300 °С приводит к достижению равновесной растворимости меди в твердом растворе в полном соответствии с равновесной фазовой диаграммой.

На рис. 3 представлены полученные нами значения периода решетки твердого раствора для облученных образцов сплава Al – 4 мас. % Cu. В ходе облучения происходит рост периода решетки исходно закаленного сплава[1] (рис. 3), связанный с распадом твердого раствора. Период кристаллической решетки изменяется особенно быстро в первые секунды облучения, при минимальных дозах: 10^{15} ион/см^2 (τ=1 с) и $2\cdot10^{16}$ ион/см^2 (τ=20 с). Значе-

[1] При рентгеновском исследовании глубина анализируемого поверхностного слоя сплава Al-Cu составляет, согласно [16], ~50...100 мкм, что на несколько порядков величины, превышает проективные пробеги ионов Ar^+.

ния периода возрастают до 0,40404 и 0,40405 нм, соответственно, по сравнению с периодом закаленного образца 0,40398 нм. При дальнейшем увеличении дозы облучения, свыше $3 \cdot 10^{17}$ ион/см^2 наблюдается снижение скорости изменения периода решетки, соответствующее затуханию процесса распада.

При рентгеновском исследовании глубина анализируемого поверхностного слоя сплава Al-Cu составляет, согласно [16], ~50...100 мкм, что на несколько порядков величины, превышает проективные пробеги ионов Ar^+.

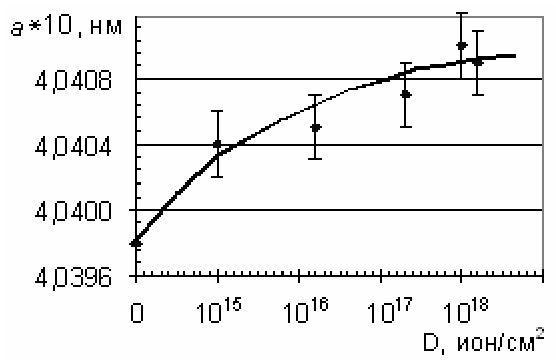


Рис. 3. *Влияние дозы облучения ионами Ar^+ на период решетки твердого раствора сплава Al – 4 мас. % Cu*

Наблюдаемое сильное падение микротвердости, отражающее свойства, главным образом, поверхностного слоя образца ~2...3 мкм, что, по крайней мере, на 2 порядка величины превышает проективный пробег ионов Ar^+ с энергией 20 кэВ в исследуемом сплаве, и одновременный рост периода решетки твердого раствора служат доказательством протекания в сплаве под облучением ионами аргона глубокого распада пересыщенного твердого раствора с выделением частиц вторых фаз.

Для ответа на вопрос, какие фазы выделяются при облучении сплава Al – 4 мас. % Cu ионами средних энергий, и как они распределены по глубине образца, необходимы прямые исследования структурных изменений методом просвечивающей электронной микроскопии.

Заключение

Полученные данные по изменению микротвердости и периода решетки сплава Al – 4 мас. % Cu под воздействием облучения, а также в процессе последующего старения, позволяют предположить, что в ходе облучения, начиная с малых доз – $10^{15}...10^{16}$ ион/см^2 происходит глубокий распад пересыщенного твердого раствора с выделением частиц вторых фаз (вероятно, θ' и θ), минуя зонную стадию распада.

Усредненные по глубине значения микротвердости и периода решетки твердого раствора свидетельствуют о том, что с увеличением дозы облучения степень распада пересыщенного твердого раствора возрастает с тенденцией к насыщению при больших дозах. Об этом же свидетельствуют и результаты последующего старения при 120 °С образцов, облученных ионами аргона дозой 10^{18} ион/см^2, которое не привело к существенному изменению микротвердости образца.

Отметим, что глубокий распад пересыщенного твердого раствора сплава Al – 4 мас. % Cu, сопровождающийся выделением частиц θ'- и θ-фаз, инициируется ионным облучением при предельно низких температурах (< 60 °С), при которых в ходе нагрева протекает лишь зонная стадия старения.

Глубина, на которой происходит выделение фаз, превышает глубину проникновения ионов на несколько порядков величины. Также на несколько порядков возрастает скорость распада пересыщенного твердого раствора (по сравнению с обычным термостимулированным старением при той же температуре). Все это в сочетании с сильным влиянием малых доз облучения служит доказательством наличия радиационно-динамического вклада в изменение структуры твердых тел при воздействии на них ускоренных ионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Диденко А.Н., Шаркеев Ю.П., Козлов Э.В., Рябчиков А.И. Эффекты дальнодействия в ионно-имплантированных металлических материалах. – Томск: Изд-во НТЛ, 2004. – 328 с.
2. Павлов П.В., Тетельбаум Д.И., Курильчик Е.В. и др. Эффект дальнодействия при ионном облучении металлических фольг // Металлы. – 1993. – № 3. – С. 78–83.
3. Kreindel Yu.E., Ovchinnikov V.V. Structural Transformations and Long-Range Effects in Alloys Caused by Gas Ion Bombardment // Vacuum. – 1990. – V. 42. – № 1–2. – P. 81–83.
4. Ovchinnikov V.V., Chernoborodov V.I., Ignatenko Yu.G. Change of electrical properties of alloys and excitation of low-temperature atom mobility by ion bombardment // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. – 1995. – B. 103. – P. 313–317.
5. Goloborodsky B.Yu., Ovchinnikov V.V., Semenkin V.A. Long range effects in $FePd_2Au$ Alloy under Ion Bombardment // Fusion Technology. – 2001. – V. 39. – № 5. – P. 1217–1228.
6. Бородин С.Н., Крейндель Е.Ю., Месяц Г.А., Овчинников В.В. и др. Нетепловые фазовые переходы и эффекты дальнодействия при облучении сплавов ускоренными ионами // Письма в ЖТФ. – 1989. – Т. 15. – Вып. 17. – С. 51–10.
7. Syutkin N.N., Ovchinnikov V.V., Talantsev E.F., Chernoborodov V.I. Field ion microscopy investigation of the disorder-to-order transformation in $FePd_2Au$ after bombardment by Ar^+ ions // Philosophical Magazine A. – 1994. – V. 70. – № 3. – P. 439–445.
8. Ovchinnikov V.V., Kogan Yu.D., Gavrilov N.V., Shtoltz A.K. The formation of extraordinary magnetic states in an iron-nickel alloy with b.c.c.-f.c.c transitions induced by ion irradiation // Surface and Coating Technology. – 1994. – V. 64. – P. 1–4.
9. Соколов Б.К., Губернаторов В.В., Драгошанский Ю.Н., Потапов А.П., Овчинников В.В., Гаврилов Н.В., Голобородский Б.Ю., Емлин Д.Р., Михалищева Е.П., Михайлов И.С., Ошурко Л.В. Влияние ионно-лучевой обработки на магнитные свойства магнитомягких материалов // ФММ. –2000. – Т. 89. – С. 32–34.

10. Овчинников В.В., Голобородский Б.Ю., Гущина Н.В., Чемеринская Л.С., Семенкин В.А., Wieser E., Möler W. Investigation of effect of irradiation with gaseous and metallic ions on atomic structure of alloy Fe+15 at % Cr // Труды VI Междунар. конф. по модификации материалов пучками частиц и плазменными потоками. – Томск, 23–28 сентября 2002 г. – Томск, 2002. – С. 212–216.
11. Овчинников В.В., Голобородский Б., Гущина Н.В., Чемеринская Л.С., Семенкин, В.А. Изучение радиационно-динамических эффектов в сплаве Fe+8,25 ат. % Mn при комбинированном электромагнитном и ионном облучении // Радиационная физика твердого тела: Труды XIII Междунар. совещ. – Севастополь, М.: НИИ ПМТ МГИЭМ (ТУ), 2003. – С. 587–591.
12. Чемеринская Л.С., Махинько Ф.Ф., Гущина Н.В., Овчинников В.В., Сачков И.Н., Eichhorn F., Wieser E. Структурные изменения в объеме сплава $Pd_{40}Cu_{60}$ при ионном (Cu^+) облучении // Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах: Труды IV Междунар. научной конф. – Томск, 12–19 августа 2004. – Томск, 2004. – С. 278–281.
13. Крейндель Ю.Е. В кн.: Разработка и применение источников интенсивных электронных пучков. – Новосибирск: Наука, 1976. – С. 113–129.
14. Золотаревский В.С. Механические свойства металлов. – М.: Металлургия, 1983. – 352 с.
15. Булычев С.И., Алехин В.П. Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора. – М.: Машиностроение, 1990. – 223 с.
16. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – М.: Изд-во МИСИС, 1994. – 328 с.
17. Металловедение алюминия и его сплавов / Под ред. И.Н. Фриндлендера. – М.: Металлургия, 1983. – 112 с.
18. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. – М.: Изд-во МИСИС, 1999. – 416 с.

УДК 539.12.04